

**COPPER PLATING BATH**

**Publication number:** JP60056086  
**Publication date:** 1985-04-01  
**Inventor:** MOTONO ICHIROU; KAWASHIMA KEIJI; YAMADA TATSUJI; HATSUTORI YOSHIKAZU  
**Applicant:** HODOGAYA CHEMICAL CO LTD  
**Classification:**  
- International: C25D3/38; C25D3/38; (IPC1-7): C25D3/38  
- European:  
**Application number:** JP19830162510 19830906  
**Priority number(s):** JP19830162510 19830906

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP60056086**

PURPOSE:To obtain an electrodeposited copper film with superior luster, surface smoothness and ductility by adding a specified phenazine dye, one or more kinds of mono- or disulfides, and one or more kinds of polyethers to a plating bath. CONSTITUTION:To a copper plating bath are added a phenazine dye represented by the formula, one or more kinds of mono- or disulfides, and one or more kinds of polyethers. In the formula, each of R1, R2 and R3 is H, lower alkyl or substituted aryl; A is alkyl-substituted amino, OH or halogen; B is halogen or OH; and X<-> is an anion. The mono- or disulfides include bis-(3-sodium sulfopropyl)-disulfide and bis-(3-sodium sulfoethyl)-disulfide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-56086

⑬ Int.Cl.  
 C 25 D 3/38

識別記号 庁内整理番号  
 7325-4K

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 銅メッキ浴

⑯ 特願 昭58-162510  
 ⑰ 出願 昭58(1983)9月6日

⑱ 発明者 本野 一郎 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内  
 ⑲ 発明者 川島 慶治 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内  
 ⑳ 発明者 山田 達治 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内  
 ㉑ 発明者 服部 良和 東京都北区神谷町3丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社東京工場内  
 ㉒ 出願人 保土谷化学工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号

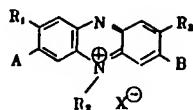
明細書

1. 発明の名称

銅メッキ浴

2. 特許請求の範囲

1. メッキ浴中に、下記一般式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同じかもしくは異なつてもよく、それぞれ、水素、低級アルキル基もしくは複合により置換されたアリール基を表わし、Aはアルキル置換アミノ基、またはOH基、ハロゲン原子を意味し、Bはハロゲン原子、OH基を表わし、X<sup>-</sup>は陰イオンを意味する。)

で没されるフェナジン染料と、モノまたはジスルフィド類の1種または2種以上、およびポリエーテル類の1種または2種以上とを共に添加することを特徴とする酸性銅メッキ浴。

3. 発明の詳細な説明

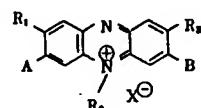
本発明は、きわめて優れた光沢性および表面平滑性を有し、かつ延性に富む銅電着被膜を得ための硫酸銅および硫酸を主成分とする酸性銅メッキ浴に関するものである。

光沢のある銅被膜をえるために、酸性の、特に現在広く普及している硫酸亜鉛の弱電解液に、特定の有機化合物を多く僅か添加することが必要なことは従来より公知の事実である。この目的に、例えばポリエチレングリコール、チオ尿素、およびその誘導体、チオヒダントイン、チオカルバミン酸エステル、チオ磷酸エステルモノまたはジスルフィド類およびこれら添加剤の2種以上の混合添加などが行なわれている。しかしこれら添加剤を使用してえられる銅皮膜の品質には問題がある。すなわち、生成被膜はもろく、光沢も鏡面のような光沢を有せず、また表面平滑性も十分ではなく今日要求される品質に適合しない。

また例えば特公報昭40-21403号明細書に記載のある数多くのフェナジン染料を、单独に

あるいはチオ尿素などの有機硫化物とともに使用しても、良好な光沢性、表面平滑性は得られず、生成した被膜の性質もニッケルメンキとの密着性、ザラを生ずるなど問題がある。

本発明者らはこのような銅酸性浴の欠点を解決するため鋭意研究した結果、本発明を完成するに至つたものである。すなわち、下記一般式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、X<sup>-</sup>は同じかもしくは異なつてもよく、それぞれ、水素、低級アルキル基もしくは結合により置換されたアリール基を表わし、Aはアルキル置換アミノ基、またはOH基、ハロゲン原子を意味し、Bはハロゲン原子、OH基を表わし、X<sup>-</sup>は陰イオンを意味する。)で表わされるフェナジン染料とモノまたはジスルフィド類の1種または2種以上、およびポリエーテル類の1種または2種以上と共に酸性鋼浴に添加す

ることにより前記欠点を解決することを見い出した。

この一般式で表わされるフェナジン染料を具体的に例示すれば次の表-1の通りである。

表-1

番号	染 料
1	
2	
3	

番号	染 料
4	
5	
6	
7	

番号	染 料
8	
9	
10	

これら染料の製造は、例えば表-1の染料番号-1について示せば次の通りである。

3-アミノ-6-ジエチルアミノ-9-フエニル-フェナゾニウム硫酸塩 50g を 5L の水に加え、95~98℃に熱して溶解し沪過する。沪液

を15~20℃に冷却し、この中に亜硝酸ナトリウム9.6gを20ccの水に溶解した溶液を注加する。この後ただちに9.8%濃度の硫酸6.6gを100ccの水に希釈した溶液を注加する。15~20℃の温度で1時間かきませてジアゾ化を行ない、次に温度を徐々に上げ90℃で1時間かきませる。終了後濾縮し液塩を半分にし、室温まで冷却後、硫酸ナトリウムで塩析し汎過乾燥し、染料番号-1-65をを得た。

また、染料番号-2の製造について述べると次の通りである。

3-アミノ-6-ジエチルアミノ-9-フェニル-フェナゾニウム塩酸塩5.0gを50ccの水に加え、95~98℃に熱して溶解し汎過する。汎液を15~20℃に冷却し、この中に亜硝酸ナトリウム9.6gを20ccの水に溶解した溶液を注加する。この後ただちに3.5%塩酸6.85gを注加する。この後は染料番号-1と同様に処理し塩化ナトリウムで塩析し染料番号-2を6.4gを得た。これら両染料の混合割合は、定量的には明らかでな

いが、薄層クロマトグラムでの目視判定ではクロルベンゼン体10~20%に対し、OH基置換体は90~80%である。

さらに染料番号-6の製造法について述べると、2,7-ジメチル-5,6-ジアミノ-9-フェニル-フェナゾニウム塩酸塩(サフラニンT)3.5gを800ccの热水に溶解し汎過、汎液を0~5℃に冷却し、この中に亜硝酸ナトリウム1.5gを30ccの水に溶解した液を注加し、この後ただちに3.5%塩酸1.04gを注加する。5℃以下で1時間かきませてジアゾ化を行ない反応終了液を、塩化第2銅2水塩1.8g、銅片1.0g、3.5%塩酸7.0g、水100ccからなる液を煮沸し無色となつた液の中に注加する。この後常温で10時間かきませた後汎過を行ない汎液を濾縮して液量を半分とし冷却後、塩化ナトリウムで塩析し染料3.0gを得た。

他の添加剤であるモノまたはジズルフィド類は従来光沢剤として使用されているものがそのまま使用でき、例えばビス-(3-ナトリウムスルホ

プロピル)-ジズルフィド、またはビス-(3-ナトリウムスルホエチル)-ジズルフィドなどがあり、これらはいずれも公知である。

またもう1つの添加剤であるポリエーテル類としては、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコールなどが挙げられる。

以下本発明の特徴を明らかにするため実施例および比較例を挙げる。これらの実施例、比較例においては、本発明のメツキ浴および従来のメツキ浴を使用し、常法通り脱脂、硫酸酸洗の前処理を行ない、 $180\text{エメリーパフ}$ により研磨した真鰐板にメツキを行なつた。なおメツキ方法は従来公知の方法により、また電解中メツキ液は空気搅拌により十分攪拌を続け、ポリエチレングリコールは平均分子量1000のものを使用した。

#### 実施例1

硫酸銅	200g/l
硫酸	50g/l
ポリエチレングリコール	0.2g/l
ビス-(3-ナトリウムスルホプロピル)-ジズルフィド	0.001g/l

表-1 中の染料番号-1	0.0025g/l
浴槽	25℃
電流密度	3A/dm <sup>2</sup>

#### 実施例2

実施例1の表-1中の染料番号-1を表-1、染料番号-2、0.003g/lに換えた以外は、すべて実施例1と同じである。

#### 実施例3

表-1中の染料番号-3、0.003g/lを使用した以外はすべて実施例1と同じである。

#### 実施例4

硫酸銅	250g/l
硫酸	50g/l
ポリビニルアルコール	0.4g/l
ビス-(3-ナトリウムスルホエチル)-ジズルフィド	
表-1 中の染料番号-4	0.0035g/l
浴槽	25℃
電流密度	1~6A/dm <sup>2</sup>

## 実施例 5

硫酸銅	250g/L
硫酸	50g/L
ポリプロピレンクリコール	0.5g/L
メルカブトベンズチアゾール -8-プロパンスルホン酸ナトリウム	0.03g/L
表-1中の染料番号-8	0.005g/L

浴 溫 25°C  
電流密度 1~6A/dm<sup>2</sup>

## 比較例 1

硫酸銅	200g/L
硫酸	50g/L
ポリエチレンクリコール	0.2g/L
ビス-(3-ナトリウム- スルホプロビル)-ジスル	0.001g/L

フード  
浴 溫 25°C  
電流密度 3A/dm<sup>2</sup>

## 比較例 2

比較例 1 の浴にイソチオシアノプロピルスルホン酸ナトリウム 0.05g/L を添加したもの。

浴温、電流密度は比較例 1 と同じである。

実施例 1 ~ 5 の実施結果はいずれも真鍮板上に鏡面の如き光沢を有する銅被膜を生成し、かつ優れた平面平滑性を示した。

これらの結果を特に実施例 1 ~ 3 と比較例 1 ~ 2 と対比させて示すと表-2 の通りである。

なお銅被膜の光沢については肉眼で観察し完全鏡面光沢を 100 とし、表面平滑性については、  
#180 エメリーパフによる目を完全に消す時を  
100 とした。また本発明のメフキ浴使用による  
実施例 1 ~ 3 においては比較のため電流密度を 5  
A/dm<sup>2</sup> の一定値に保つて行なった。

表-2

浴	光沢	表面平滑性
本発明 実施例 1	100	100
本発明 実施例 2	100	100
本発明 実施例 3	100	90
比較例 1	50	30
比較例 2	40	30

表-2 で明らかかなように本発明のメフキ浴を使用すれば、従来のメフキ浴に比べ光沢および表面平滑性が非常に優れた銅電着皮膜を得ることができる。